

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Oktober 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/095313 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 29/151**,
C01B 3/58, 3/52, 3/02, 3/38, C01C 1/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001330

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Februar 2005 (10.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 014 292.0 22. März 2004 (22.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **LURGI** [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60295 Frankfurt am
Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAVEY, William**
[ZA/DE]; Elisabeth-Winterhalter-Str. 4, 60439 Frank-
furt am Main (DE). **WURZEL, Thomas** [DE/DE];
Camp-King-Allee 8, 61440 Oberursel (DE).

(74) Anwalt: **MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann**; Met-
zlerstrasse 27, 60594 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPRODUCTION OF METHANOL AND AMMONIA FROM NATURAL GAS

(54) Bezeichnung: KOPRODUKTION VON METHANOL UND AMMONIAK AUS ERDGAS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the coproduction of methanol and ammonia from natural gas involving the following steps: 1. Natural gas (flow 1), steam and oxygen are mixed with one another in a reactor A during which the natural gas is partially oxidized and additionally reformed with the aid of catalysts; 2. The gas mixture removed from reactor A is split into a flow (flow 2) for synthesizing methanol in a unit E and into another flow (flow 3) for producing hydrogen; 3. The carbon monoxide present in flow (flow 3) for producing hydrogen is converted into carbon dioxide inside reactor B with the aid of catalysts and intermediate cooling stages; 4. Remaining impurities such as methane, traces of carbon monoxide and argon are washed out in a cleaning unit D, and hydrogen (flows 6, 8) is fed to the methanol synthesis in unit E and to the ammonia synthesis in unit F; 5. The methanol synthesis gas (flow 7) is converted into methanol (flow 9) with the aid of a catalyst, and the methanol is brought to the required level of purity by distillation; 6. The ammonia synthesis gas (flow 8) is compressed in unit F and converted into ammonia (flow 10) with the aid of a catalyst, and the ammonia is separated from the recovered synthesis gas by partial condensation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Koproduktion von Methanol und Ammoniak aus Erdgas mit folgenden Schritten: 1. In einem Reaktor A werden Erdgas (Strom 1), Dampf und Sauerstoff miteinander vermischt, wobei das Erdgas partiell oxidiert wird und mit Hilfe von Katalysatoren weiter reformiert wird, 2. das dem Reaktor A entnommene Gasgemisch wird in einen Strom (Strom 2) für die Methanolsynthese in einer Einheit E und einen weiteren Strom (Strom 3) für die Wasserstoffproduktion aufgeteilt, 3. das im Strom (Strom 3) für die Wasserstoffproduktion vorhandene Kohlenmonoxid wird in einem Reaktor B mit Hilfe von Katalysatoren und Zwischenkühlungsstufen in Kohlendioxid gewandelt, 4. in einer Reinigungseinheit D werden verbliebene Verunreinigungen wie Methan, Spuren von Kohlenmonoxid und Argon ausgewaschen, und Wasserstoff (Ströme 6, 8) wird der Methanolsynthese in der Einheit E und der Ammoniaksynthese in einer Einheit F zugeführt, 5. in der Einheit E wird das Methanol-Synthesegas (Strom 7) mit Hilfe eines Katalysators in Methanol (Strom 9) umgewandelt, und das Methanol wird durch Destillation auf die erforderliche Reinheit gebracht, 6. in der Einheit F wird das Ammoniak-Synthesegas (Strom 8) komprimiert und mit Hilfe eines Katalysators in Ammoniak (Strom 10) umgewandelt, und das Ammoniak wird vom wieder gewonnenen Synthesegas durch partielle Kondensation getrennt.

WO 2005/095313 A1

5 **Koproduktion von Methanol und Ammoniak aus Erdgas**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Koproduktion, das heißt zur gleichzeitigen Erzeugung von Methanol und Ammoniak aus Erdgas in einem einzigen ununterbrochenen Prozessablauf.

Es ist eine weit verbreitete Praxis bei der industriellen Gewinnung von Methanol
15 und Ammoniak, getrennte Prozesse zu entwickeln und aufzubauen, um jeweils eines dieser beiden Produkte zu erzeugen. Aus ökonomischer Sicht vorteilhaft ist es dagegen, sowohl Methanol als auch Ammoniak in einem einzigen Prozessablauf herzustellen, denn dadurch werden die Kosten gegenüber zwei getrennten Prozessabläufen für jedes Produkt erheblich gemindert. Die Kosten
20 werden nicht nur während der Durchführung des Herstellungsverfahrens gesenkt, sondern auch schon durch verringerte Anschaffungen für die erforderlichen Ausrüstungsteile zur Herstellung der Anlage.

Die Integration der Methanolherstellung und der Ammoniakherstellung in einem
25 einzigen Verfahren ist seit langem bekannt, vgl. hierzu beispielsweise die US 3 598 527. Die Synthese von Methanol und von Ammoniak erfolgen dabei hintereinander, und das Reinigungsgas aus der zuerst durchgeführten Synthese wird der nachfolgenden Synthese zugeleitet. Demgegenüber ist aus der DE 696 08 301 T2 ein Verfahren mit zwei separaten Prozessen zur Gewinnung von Methanol und Ammoniak bekannt, wobei der Dampfreformer bei der Gewinnung
30 von Methanol seine Energie aus der Gewinnung von Ammoniak erhält.

Alle diese Verfahren haben zum Nachteil, dass die Synthese von Methanol und die Synthese von Ammoniak nicht gleichzeitig und unabhängig voneinander aus
35 einem einzigen Synthesegasstrom erfolgen.

- 5 Aus der DE 102 26 209 A1 ist die Zerlegung eines Synthesegases bekannt, wobei Methanol-Synthesegas, Ammoniak-Synthesegas, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gewonnen werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem gleichzeitig Methanol und Ammoniak in einem einzigen integrierten
10 Prozess hergestellt werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Schritten von Anspruch 1.

- 15 Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich z.B. 5.000 t Methanol pro Tag gewinnen. Die Synthese von Methanol erfordert hierbei eine Synthesegaszusammensetzung mit einer Stöchiometriezahl von 2.05 und einer Kohlendioxidkonzentration im Bereich zwischen 2% und 3%. Die Stöchiometriezahl S_n
20 wird nach folgender Formel berechnet:

$$S_n = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO_2] + [CO]).$$

- 25 Hierbei stehen die Größen $[H_2]$, $[CO_2]$ und $[CO]$ für die Molenbrüche von Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, wie sie jeweils in dem Synthesegas vorliegen.

Darüber hinaus lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren z.B. 4.000 t
30 Ammoniak pro Tag erzeugen. Ein Teil hiervon kann zur Herstellung von Harnstoff verwendet werden. Für die Synthese von Ammoniak benötigt man eine Mischung aus Wasserstoff und Stickstoff im Molverhältnis von 3:1 und mit weniger als 10 ppm an Bestandteilen, in denen Sauerstoff enthalten ist.

- 35 Weiterhin können z.B. 6.800 t Harnstoff pro Tag hergestellt werden. Die Synthese von Harnstoff erfordert reinen Ammoniak und Kohlendioxid mit einem Reinheitsgrad von mehr als 98.5%.

- 5 Diese Erfordernisse werden erfüllt durch die folgende Vorgehensweise:

Aus Erdgas (Strom 1) wird in dem Reaktor A bei einem Druck von ungefähr 40 bar Rohsynthesegas erzeugt (Ströme 2 und 3).

- 10 Das Rohsynthesegas aus dem Reaktor A wird in einen Strom für die Methanolsynthese (Strom 2) und einen Strom zu dem Kohlenmonoxid-Konversionsreaktor im Reaktor B aufgespalten (Strom 3). Die Aufspaltung erfolgt dabei in einem Verhältnis, dass dem Reaktor B mehr Gas zugeleitet wird als für die Methanolsynthese verwendet wird.

15

Das gekühlte und kondensierte Gas (Strom 4) wird in dem Verdichter und Absorber C gegebenenfalls komprimiert und einer Kohlendioxid-Absorptionskolonne zugeführt. Das kohlendioxidfreie Gas wird einer Reinigungseinheit D zugeführt (Strom 5), das gewonnene Kohlendioxid wird für die

20 Harnstoffsynthese abgezweigt (Strom 14) und verbleibende Verunreinigungen werden dem Brennstoffsystem zugeführt. Der Rest des Gases wird in einer Feinwaschsektion der Absorptionskolonne behandelt, um eine Kohlendioxidkonzentration von weniger als 10 ppm zu erlangen, und wird anschließend ebenfalls zur Reinigungseinheit D geleitet (Strom 5).

25

Im Gas zurückgebliebene Verunreinigungen werden in der Reinigungseinheit D durch Druckwechselabsorption an einem Molekularsieb entfernt. Der dabei entstehende Wasserstoff wird aufgespalten in zwei Ströme. Der eine (Strom 6), wird dem Methanol-Synthesegasstrom (Strom 7) zugeleitet, um das korrekte

30 stöchiometrische Verhältnis von 2.05 herbeizuführen, und der zweite wird mit Stickstoff von der Lufttrennungseinheit G (Strom 12) vermischt, um Ammoniak-Synthesegas (Strom 8) für die Einheit F zu erhalten. Verunreinigungen in Form von Methan, Argon und Kohlenmonoxid werden in das Brennstoffsystem zurückgeführt, um als Brennstoff für die im Prozess verwendeten Öfen zu dienen.

35

In den Einheiten E und F werden der Methanol-Synthesegasstrom und der Ammoniak-Synthesegasstrom (Ströme 7 und 8) jeweils in Methanol (Strom 9)

5 und Ammoniak (Strom 10) umgewandelt. Das Methanol wird in der Einheit E durch Destillation gereinigt, und in der Einheit F wird reines Ammoniak gewonnen, welches keine weitergehende Reinigung erforderlich macht.

Wie oben bereits erwähnt, wird das Kohlendioxid für die Harnstoffsynthese aus dem Verdichter und Absorber C gewonnen (Strom 14).

Die Erfindung wird im Folgenden beispielhaft anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen

15 Figur 1 eine Anordnung zur Koproduktion von Methanol und Ammoniak aus Erdgas, wie sie dem oben beschriebenen Verfahren entspricht,

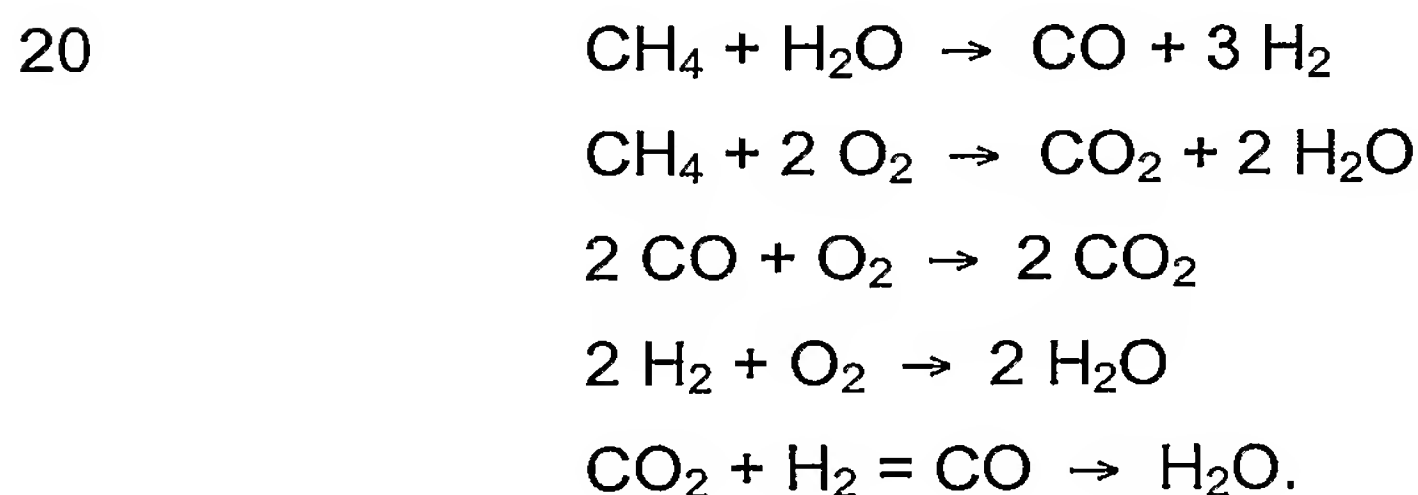
20 Figur 2 eine Anordnung zur Koproduktion von Methanol und Ammoniak, wobei in der Reinigungseinheit D zusätzlich eine Wäsche mit flüssigem Stickstoff der Lufttrennungseinheit G (Strom 12) vorgesehen ist. In diesem Fall wird der dem Methanol-Synthesegas zugeleitete Wasserstoff (Strom 6) bereits dem Verdichter und Absorber C entnommen,

25 Figur 3 eine Anordnung zur Koproduktion von Methanol und Ammoniak, wobei auf den Verdichter und Absorber C gänzlich verzichtet wird, und die Reinigungseinheit D die Druckwechselabsorption mit einschließt. In diesem Fall wird kein Kohlendioxid für die Harnstoffsynthese abgezweigt.

30

Im Reaktor A findet die Synthesegaserzeugung statt. Dabei können einige oder alle der folgenden Einzelschritte umfasst sein: Entschwefelung des Erdgases, Anfeuchtung bis hin zur Sättigung mit Wasserdampf, Vorheizung in einem Ofen, 35 Präreformierung, katalytische partielle Oxidation mit Sauerstoff aus einer Lufttrennungseinheit sowie Gaskühlung in einem Abhitzeessel zur gesteigerten Dampferzeugung. Der dafür eingesetzte CPOX-Reaktor (catalytic partial oxida-

tion) selbst ist ein herkömmlicher, zylindrischer Behälter mit konkaven, senkrecht angeordneten Begrenzungsflächen. Im oberen Ende des Behälters ist ein Brenner oder Mischer angebracht, durch den das Erdgas sich mit dem Wasserdampf vermischt. Dampf und Sauerstoff werden über separate Zuleitungen in den Behälter geführt. Der Sauerstoff kann beispielsweise der Lufttrennungseinheit G entnommen werden, in der aus Luft (Strom 11) durch Tieftemperaturdestillation die Komponenten Sauerstoff (Strom 13) und Stickstoff (Strom 12) abgetrennt werden. Der Brenner oder Mischer begünstigt ein gründliches Durchmischen der drei Gasströme in der oberen Hälfte des Behälters, wo der größte Teil der partiellen Oxidation sehr schnell stattfindet. Die heißen Gase treten dann über in einen Reformierungskatalysator, der in der unteren Hälfte des Behälters angeordnet ist, wo die Reformierung des Erdgases abgeschlossen wird. Die katalytische partielle Oxidation ist dabei typischerweise durch die folgenden fünf chemischen Reaktionen charakterisiert:

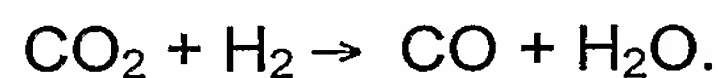
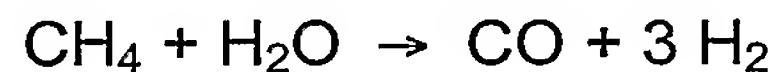


Dem Erdgas (Strom 1) wird Dampf zugegeben, um ein Molverhältnis von nicht-oxidiertem Kohlenstoff im Erdgas im Bereich zwischen 1.0 bis 3.0, normalerweise bei 1.7 für Hochdruckbetrieb, zu erzeugen. Im CPOX-Reaktor wird Sauerstoff zu dem nicht-oxidierten Kohlenstoff in einem Molverhältnis zwischen 0.45 und 0.7, üblicherweise bei 0.52, zugegeben. Die Sauerstoffmenge wird in der praktischen Anwendung präzise gesteuert, um eine Auslasstemperatur aus dem CPOX-Reaktor zwischen 900°C und 1.050°C zu erzeugen, normalerweise von 960°C. Die Reinheit des Sauerstoffs (Strom 13), der aus der Lufttrennungseinheit G bereitgestellt wird, liegt zwischen 90% und 99.5%, üblicherweise bei 99.5%. Der Katalysator, der in dem CPOX-Reaktor typischerweise benutzt wird, ist ein Nickeloxid-Katalysator, zum Beispiel vom Typ G-31E, G-90LDP und G-90B von der Firma Süd-Chemie. Der Druck, bei dem die katalyti-

- 5 sche partielle Oxidationsreaktion ausgeführt wird, liegt zwischen 25 bar und 100 bar, normalerweise bei 40 bar.

Eine weitere Möglichkeit der Synthesegaserzeugung im Reaktor A besteht in der Kombination eines Dampfreformers mit dem CPOX-Reaktor. Dabei wird ein
10 Teil des Erdgases zum Dampfreformer geleitet, in dem es bei Temperaturen zwischen 700°C und 950°C, vorzugsweise bei 780°C, in einem Molverhältnis von Dampf zu Kohlenstoff zwischen 1.5 und 3.0, vorzugsweise 2.0, und bei einem Druck zwischen 25 bar und 50 bar, vorzugsweise bei 40 bar, katalytisch zu Synthesegas gemäß folgenden Reaktionsgleichungen umgesetzt wird:

15



Typischerweise wird hierfür ein Nickel/Aluminiumoxid-Katalysator, zum Beispiel
20 vom Typ G-90LDP oder G-90B von der Firma Süd-Chemie, eingesetzt.

Anschließend wird das reformierte Erdgas mit dem Teil des Erdgasstroms, der in einem Bypass an dem Dampfreformer vorbeigeführt wird, gemischt und in den CPOX-Reaktor geleitet.

25

Alternativ kann auf eine Aufteilung des Erdgasstroms verzichtet werden, indem der gesamte Erdgasstrom zunächst durch den Dampfreformer und dann durch den CPOX-Reaktor gefahren wird.

30 Die Kombination eines Dampfreformers mit einem CPOX-Reaktor, insbesondere das Verfahren, bei dem das Erdgas mengenmäßig zwischen dem Dampfreformer und dem CPOX-Reaktor aufgeteilt wird, erhöht die Flexibilität des gesamten Verfahrens bezüglich der Gaszusammensetzung.

35 In dem Reaktor B wird das im Gasgemisch vorhandene Kohlenmonoxid in einem ein- oder zweistufigen Konversionskatalysator in Kohlendioxid umgewandelt, wobei zwischen den Stufen Kühlungen und hinter dem Reaktor B eine wei-

5 tere Abkühlung des Stroms 4 und daraus resultierend eine Wärmegewinnung
vorgesehen sind. Der Katalysator kann ein oder mehr Betten der bekannten
Hochtemperatur-Konversionskatalysatoren und ebenfalls mindestens ein Bett
der gleichfalls bekannten Niedertemperatur-Konversionskatalysatoren umfas-
sen.

10

Im Verdichter und Absorber C wird das Rohgas gegebenenfalls bei erhöhtem
Druck komprimiert, und das Kohlendioxid wird aus dem Gas entfernt. Die Ent-
fernung von Kohlendioxid aus dem Rohsynthesegas wird mit einem Absorbens
entweder durch eine physikalische Wäsche oder eine chemische Wäsche her-
15 beigeführt. Im Fall einer physikalischen Wäsche ist das Absorbens typischer-
weise kaltes Methanol oder Glykolether. Im Fall einer chemischen Wäsche ist
das Absorbens typischerweise ein Alkanolamin, ein Polyalkanolamin oder Kali-
umcarbonat. Im Absorber wird das Kohlendioxid in dem Rohsynthesegas bis zu
einem Gehalt von weniger als 50 ppmv, üblicherweise sogar von weniger als 10
20 ppmv, entfernt. Der Druck, bei dem das Kohlendioxid entfernt wird, liegt bei 30
bar bis 100 bar, normalerweise bei 80 bar. Der Verdichter und Absorber C
schließt eine Einrichtung zur kontrollierten Druckminderung für das Absorbens
zur Kohlendioxidwiedergewinnung ein, eine Einrichtung für die Regeneration
des Absorbens durch Wärmezufuhr, ferner eine Einrichtung zur Aufrechterhal-
25 tung der richtigen Zusammensetzung des Absorbens und schließlich eine Ein-
richtung für die erneute Druckbeaufschlagung des Lösungsmittels bis auf die
Höhe des Prozessdrucks. Das gesamte wieder gewonnene Kohlendioxid oder
Teile davon können abgetrennt und beispielsweise für eine Harnstoffsynthese
verwendet werden (Strom 14). Unverbrauchtes Kohlendioxid wird in die Atmo-
30 sphäre abgeführt.

In der Reinigungseinheit D werden im Synthesegas verbliebene Verunreinigun-
gen wie Methan, Spuren von Kohlenmonoxid und Argon aus dem Synthesegas
ausgewaschen, beispielsweise mit flüssigem Stickstoff mittels eines Moleku-
35 larsiebs, allgemein bekannt als Druckwechselabsorption. Die Produkte der Rei-
nigungseinheit D sind ein reiner Strom aus Ammoniak-Synthesegas, der im Fall
einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff das korrekte stöchiometrische Verhältnis

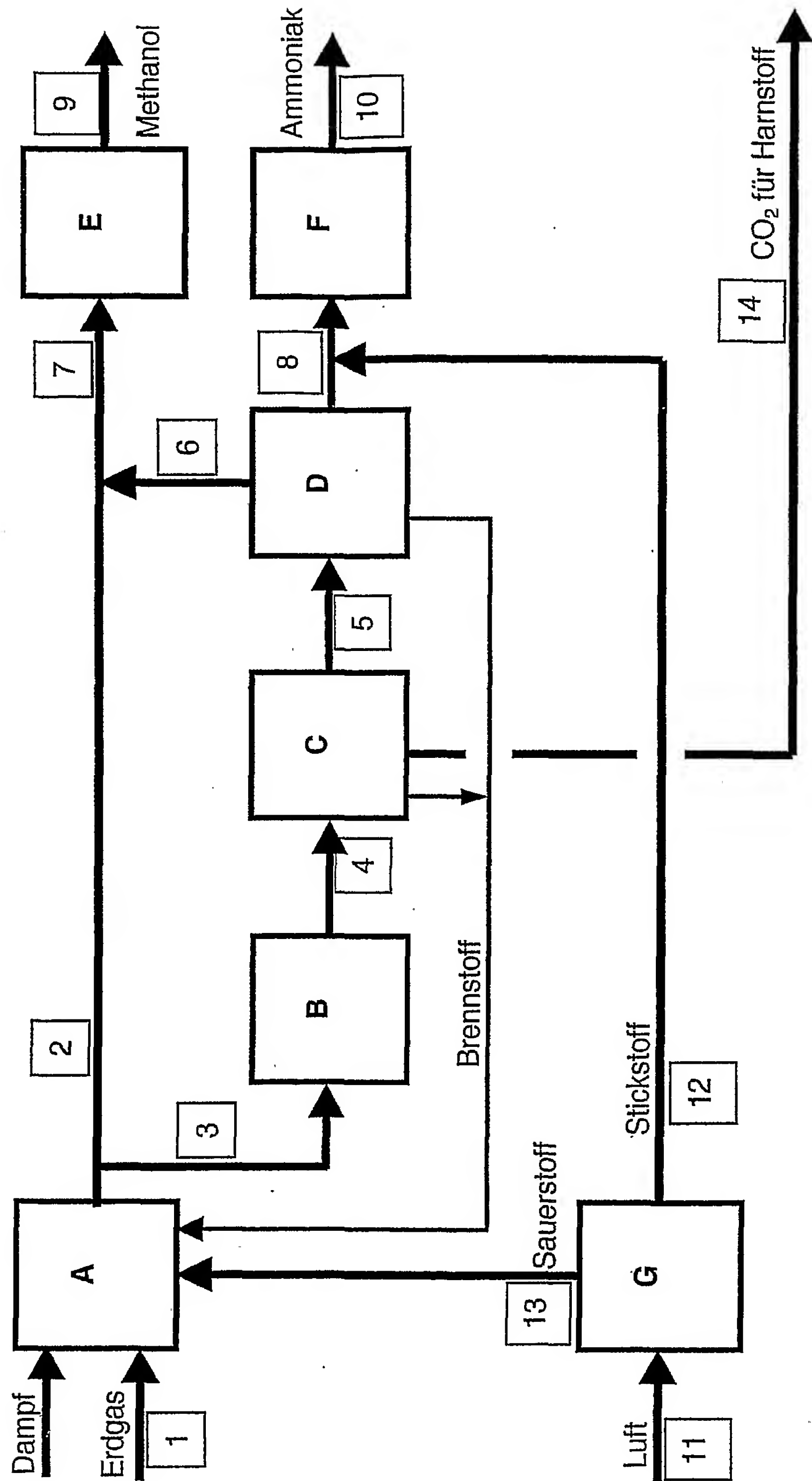
- 5 aufweist, und bei Anwendung von Druckwechselabsorption ein reiner Strom von Wasserstoff. In beiden Fällen wird ein Strom von allen verbliebenen Verunreinigungen als Brenngas für die Öfen im Prozess verwendet. Der Druck, bei dem die Reinigungseinheit D betrieben wird, liegt zwischen 30 bar und 100 bar, normalerweise bei 75 bar bei einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff und bei 30
10 bar bei Anwendung von Druckwechselabsorption. Wenn die Reinigungseinheit D eine Wäsche mit flüssigem Stickstoff umfasst, dann wird ein Molekularsieb zur Entfernung von Spuren von Kohlendioxid und von einem Absorbens in dem kohlendioxidfreien Synthesegas vorgeschaltet.
- 15 In der Einheit E wird das Methanol-Synthesegas (Strom 7) durch einen Katalysator in Methanol gewandelt und das Methanol durch Destillation auf die erforderliche Reinheit raffiniert (Strom 9). Der Druck, bei dem die Methanolsynthese stattfindet, liegt zwischen 60 bar und 120 bar, normalerweise bei 70 bar. Die Methanoldestillation findet ungefähr bei 15 bar bis Atmosphärendruck statt.
- 20 In der Einheit F wird das Ammoniak-Synthesegas (Strom 8) komprimiert und durch einen Katalysator in Ammoniak gewandelt (Strom 10). Das Ammoniak wird vom wieder gewonnenen Synthesegas durch partielle Kondensation bei Niedrigtemperaturen abgetrennt, wobei als Kühlmittel flüssiges Ammoniak be-
25 nutzt wird. Der Druck, bei dem die Ammoniaksynthese stattfindet, liegt zwischen 120 bar und 250 bar, normalerweise bei 200 bar.
- In der Lufttrennungseinheit G werden aus der Luft die Komponenten Sauerstoff (Strom 13) und Stickstoff (Strom 12) durch Tieftemperaturdestillation voneinan-
30 der getrennt. Der Prozess der Luftaufspaltung in ihre Bestandteile ist wohlbe-
kannt. Die Produkte aus der Lufttrennungseinheit G umfassen einen Sauerstoffstrom mit einer Reinheit zwischen 90% und 99.5%, normalerweise bei 99.5%, einen Strom aus Stickstoff mit einer Reinheit von mehr als 99.995% und einen Strom aus Abfallgas mit den Abfallprodukten Sauerstoff und Stickstoff,
35 die normalerweise in die Atmosphäre abgelassen werden. Die Lufttrennungseinheit G kann auch, falls gewünscht, einen oder mehr als einen Strom von den seltenen Gasen wie Argon, Helium und Neon produzieren.

5 Patentansprüche:

- 10 1. Verfahren zur Koproduktion von Methanol und Ammoniak aus Erdgas,
gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
- 1.1 In einem Reaktor A werden Erdgas (Strom 1), Dampf und Sauerstoff
(Strom 13) miteinander vermischt, wobei das Erdgas partiell oxidiert wird
15 und mit Hilfe von Katalysatoren weiter reformiert wird,
- 1.2 das dem Reaktor A entnommene Gasgemisch wird in einen Strom
(Strom 2) für die Methanolsynthese in einer Einheit E und einen weiteren
Strom (Strom 3) für die Wasserstoffproduktion aufgeteilt,
20
- 1.3 das im Strom (Strom 3) für die Wasserstoffproduktion vorhandene Koh-
lenmonoxid wird in einem Reaktor B mit Hilfe von Katalysatoren und Zwi-
schenkühlungsstufen in Kohlendioxid gewandelt,
- 25 1.4 in einer Reinigungseinheit D werden verbliebene Verunreinigungen wie
Methan, Spuren von Kohlenmonoxid und Argon ausgewaschen, und
Wasserstoff (Ströme 6, 8) wird der Methanolsynthese in der Einheit E
und der Ammoniaksynthese in einer Einheit F zugeführt,
- 30 1.5 in der Einheit E wird Methanol-Synthesegas (Strom 7) mit Hilfe eines Ka-
talsators in Methanol (Strom 9) umgewandelt, und das Methanol wird
durch Destillation auf die erforderliche Reinheit gebracht,
- 1.6 in der Einheit F wird Ammoniak-Synthesegas (Strom 8) komprimiert und
35 mit Hilfe eines Katalysators in Ammoniak (Strom 10) umgewandelt, und
das Ammoniak wird vom wieder gewonnenen Synthesegas durch partiel-
le Kondensation getrennt.

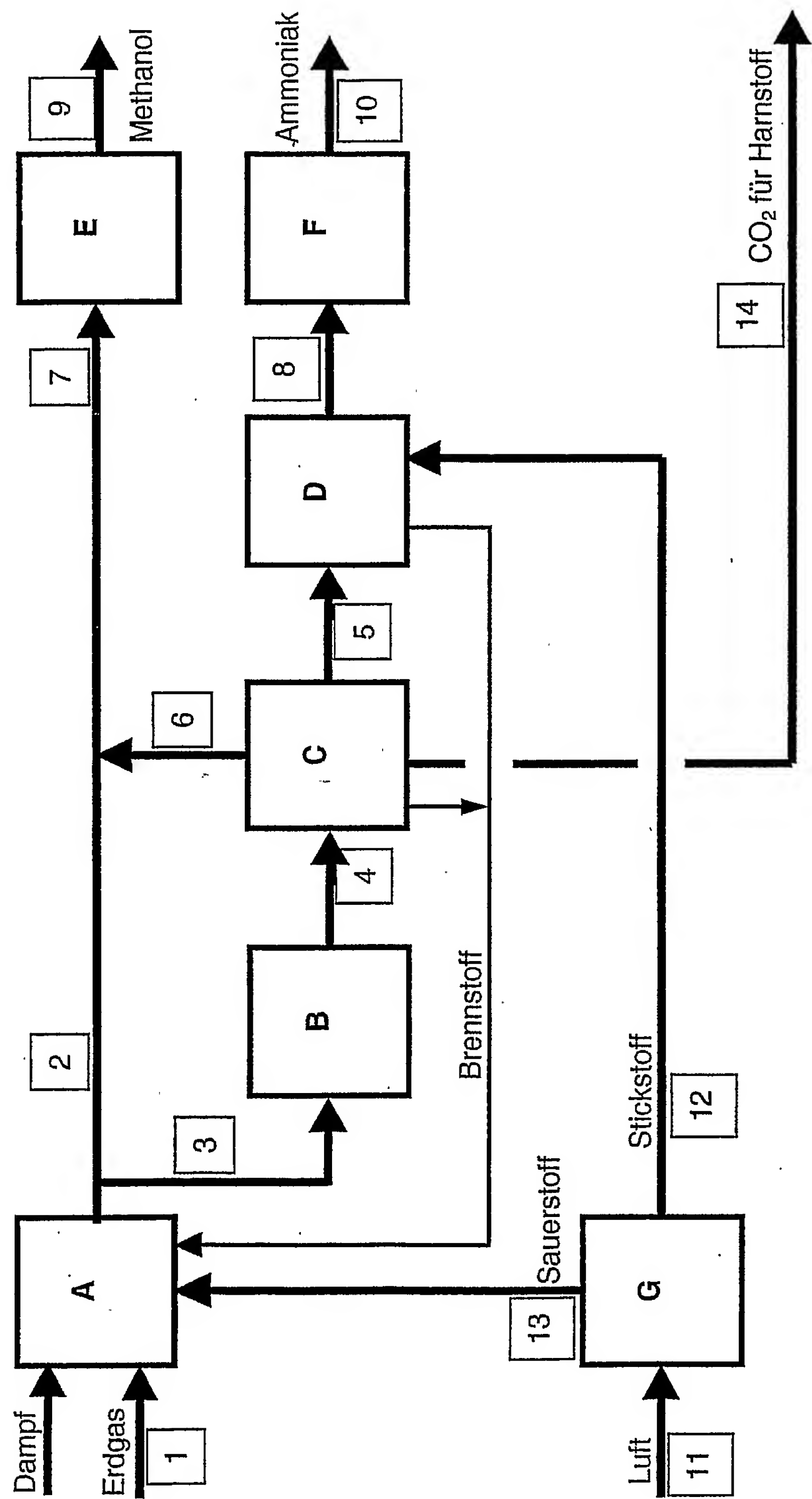
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Schritt 1.1 ein Teil des Erdgases zuerst durch einen Dampfreformer geleitet, anschließend mit dem übrigen Erdgas gemischt und in einen CPOX-Reaktor geleitet wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Schritt 1.4 verbliebene Verunreinigungen mit flüssigem Stickstoff (Strom 12) ausgewaschen werden, welcher einer Lufttrennungseinheit G entnommen wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Schritt 1.4 verbliebene Verunreinigungen als Brennstoff für die Öfen des Prozesses verwendet werden.
- 20 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der dem Reaktor A zugeführte Sauerstoff (Strom 13) der Lufttrennungseinheit G entnommen ist.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem Verdichter und Absorber C das aus dem Reaktor B tretende Gasgemisch (Strom 4) komprimiert wird, das Kohlendioxid ausgewaschen wird und das Gasgemisch (Strom 5) der Reinigungseinheit D zugeleitet wird.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Verdichter und Absorber C eine physikalische Wäsche mit Hilfe eines geeigneten Absorbens, insbesondere mit kaltem Methanol oder Glykolether, durchgeführt wird.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Verdichter und Absorber C eine chemische Wäsche mit einem geeigneten Absorbens, insbesondere einem Alkanolamin, ein Polyalkanolamin oder Kaliumcarbonat, durchgeführt wird.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**,
dass das im Verdichter und Absorber C gewonnene Kohlendioxid (Strom 14)
zur Harnstoffherstellung verwendet wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**,
dass der dem Methanol-Synthesegas zugeleitete Wasserstoff (Strom 6) dem
Verdichter und Absorber C entnommen wird.

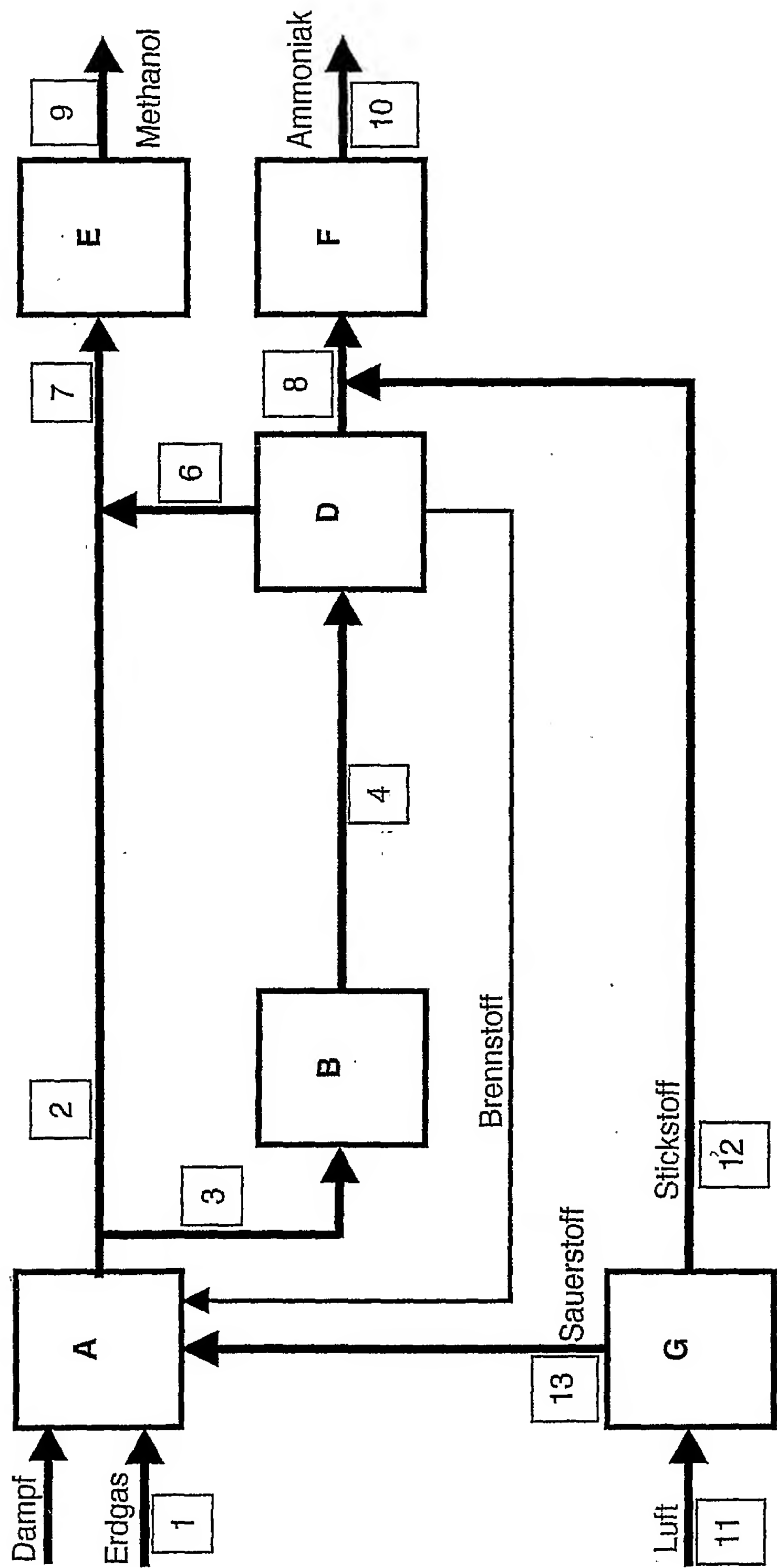


Figur 1

Figur 2



Figur 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/151 C01B3/58 C01B3/52 C01B3/02 C01B3/38
C01C1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C01B C01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 37 12 008 A1 (LINDE AG) 27 October 1988 (1988-10-27) column 5, lines 21-59 claims figure 2	1-10
X	US 2002/098132 A1 (VIDALIN KENNETH EBENES) 25 July 2002 (2002-07-25) the whole document	1-10
X	WO 03/106393 A (LURGI AG; DAVEY, WILLIAM; MEYER, MANFRED) 24 December 2003 (2003-12-24) cited in the application page 2, line 9 - page 3, line 17 page 4, line 8 - page 5, line 9 page 5, lines 22-24 page 6, lines 9-34	1-10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2005

Date of mailing of the international search report

06/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001330

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 29 04 008 A1 (LINDE AG; LINDE AG, 6200 WIESBADEN, DE) 7 August 1980 (1980-08-07) page 6, line 12 - page 9, line 13; figure 2 -----	1-10
A	EP 0 553 631 A (THE M. W. KELLOGG COMPANY; KELLOGG M W CO) 4 August 1993 (1993-08-04) page 4, line 9 - page 5, line 45 -----	1-10
A	DE 33 36 649 A1 (UHDE GMBH) 25 April 1985 (1985-04-25) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001330

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3712008	A1	27-10-1988	NONE	
US 2002098132	A1	25-07-2002	NONE	
WO 03106393	A	24-12-2003	DE 10226209 A1 AU 2003216872 A1 WO 03106393 A1 EP 1497246 A1	08-01-2004 31-12-2003 24-12-2003 19-01-2005
DE 2904008	A1	07-08-1980	MX 155154 A	01-02-1988
EP 0553631	A	04-08-1993	US 5180570 A BR 9300244 A CA 2087887 A1 DE 69311588 D1 DE 69311588 T2 EP 0553631 A2 MX 9300339 A1 NO 930225 A	19-01-1993 27-07-1993 24-07-1993 24-07-1997 02-10-1997 04-08-1993 01-07-1993 26-07-1993
DE 3336649	A1	25-04-1985	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001330

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/151 C01B3/58 C01B3/52 C01B3/02 C01B3/38
C01C1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C01B C01C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 37 12 008 A1 (LINDE AG) 27. Oktober 1988 (1988-10-27) Spalte 5, Zeilen 21-59 Ansprüche Abbildung 2	1-10
X	US 2002/098132 A1 (VIDALIN KENNETH EBENES) 25. Juli 2002 (2002-07-25) das ganze Dokument	1-10
X	WO 03/106393 A (LURGI AG; DAVEY, WILLIAM; MEYER, MANFRED) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 9 - Seite 3, Zeile 17 Seite 4, Zeile 8 - Seite 5, Zeile 9 Seite 5, Zeilen 22-24 Seite 6, Zeilen 9-34	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001330

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 29 04 008 A1 (LINDE AG; LINDE AG, 6200 WIESBADEN, DE) 7. August 1980 (1980-08-07) Seite 6, Zeile 12 – Seite 9, Zeile 13; Abbildung 2 -----	1-10
A	EP 0 553 631 A (THE M. W. KELLOGG COMPANY; KELLOGG M W CO) 4. August 1993 (1993-08-04) Seite 4, Zeile 9 – Seite 5, Zeile 45 -----	1-10
A	DE 33 36 649 A1 (UHDE GMBH) 25. April 1985 (1985-04-25) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3712008	A1	27-10-1988	KEINE
US 2002098132	A1	25-07-2002	KEINE
WO 03106393	A	24-12-2003	DE 10226209 A1 08-01-2004 AU 2003216872 A1 31-12-2003 WO 03106393 A1 24-12-2003 EP 1497246 A1 19-01-2005
DE 2904008	A1	07-08-1980	MX 155154 A 01-02-1988
EP 0553631	A	04-08-1993	US 5180570 A 19-01-1993 BR 9300244 A 27-07-1993 CA 2087887 A1 24-07-1993 DE 69311588 D1 24-07-1997 DE 69311588 T2 02-10-1997 EP 0553631 A2 04-08-1993 MX 9300339 A1 01-07-1993 NO 930225 A 26-07-1993
DE 3336649	A1	25-04-1985	KEINE